

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-38385

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月7日

C 04 B 41/50

8218-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 断熱材およびその製法

⑯ 特 願 昭63-187513

⑰ 出 願 昭63(1988)7月26日

| | | | |
|---------|-----------|------------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 岸 本 隆 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 平 尾 正 三 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 横 山 勝 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 高 濱 孝 一 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 横 川 弘 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 牧 野 篤 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | 松下電工株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 松下電工株式会社 | 大阪府門真市大字門真1048番地 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 松本 武彦 | | |

明 細 書

1. 発明の名称

断熱材およびその製法

2. 特許請求の範囲

1 可撓性を有し連続小孔が形成されている基材の前記連続小孔に微粒子が前記可撓性を損なわないようにして充填されてなる断熱材。

2 微粒子の少なくとも一部が、表面に凝集防止処理が施された超微粒子である請求項1記載の断熱材。

3 可撓性を有し連続小孔が形成されている基材の前記連続小孔に微粒子が前記可撓性を損なわないようにして充填されてなる断熱材を得るにあたり、前記基材を減圧雰囲気内に保持するとともに同基材周辺に微粒子を配しておいて、減圧状態を急激に解放することにより前記微粒子を連続小孔に充填するようにすることを特徴とする断熱材の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は断熱材およびその製法に関する。

(従来の技術)

従来の断熱材の熱伝導度は0.03~0.05 kcal/mhr程度で、空気熱伝導率0.02~0.024 kcal/mhrよりも高い。硬質発泡ポリウレタンのように、0.015 kcal/mhrという低い熱伝導率をもつ断熱材も開発されているが、この発泡ポリウレタンの場合、空隙内に封入されたフロンガスの持つ低い熱伝導率(0.006~0.01 kcal/mhr)に依存しているだけのものであり、長時間の使用でフロンガスと空気の置換が起こると断熱性が劣化し、約1年後には0.021~0.024 kcal/mhr程度にまで熱伝導度が上昇してしまった例もある。

また、ケイ酸カルシウム多孔体を0.1 torr程度の真空状態にしたものや、粉碎発泡バーライトを0.1 torr程度の真空状態にしたもの等があるが、いずれも、真空状態を保つことが必要であり、製造コスト等の点で問題がある。しかも、断熱材として利用するにしても、真空を維持する必要が

ら、形状や用途が限定される。

これに対し、常圧でも空気の熱伝導率を超えた断熱材として、微細多孔質シリカ・エアロゲルの集合体による材料がある。以上、特公昭51-40088号公報、特開昭57-173689号公報、特開昭58-45154号公報、特開昭特開昭60-33479号公報参照。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記断熱材は、形状がブロック状、あるいは、パネル状であって可撓性がないため、円筒のように平らでないものには取り付けできないという不都合があり、その利用が制限されるという問題がある。

この発明は、上記事情に鑑み、十分な断熱性を有し、しかも、可撓性をもった断熱材およびその製法を提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題を解決するため、請求項1記載の発明の断熱材は、可撓性を有し、連続小孔が形成されている基材の前記連続小孔に微粒子を前記基材の可撓性を損なわないようにして充填するようにして

きい。

微粒子間の空隙の大きさが、1～60nm程度であると、空隙内にある空気分子による熱伝導が十分に抑制されるため、断熱性がいっそう高くなるのであるが、空隙をこの範囲とするには、微粒子の少なくとも一部が、粒径1～20nmの超微粒子であると、粒子間の空隙が上記範囲になりやすい。

超微粒子は、そのままであると、凝集し多次粒子になり、一次粒径が小さくても、あたかも大きな粒径の粒子として振る舞い、空隙が小さくなり難い。大きな多次粒子の状態だと充填も難しい。しかし、請求項2記載の発明の超微粒子には凝集防止処理が施されているため、凝集することなく、その小さな一次粒径が十分に活かされ、空隙が確実に小さくなり、充填もされ易い。

請求項3記載の断熱材の製法では、減圧状態の急激な解放により起こる空気導入で微粒子が連続小孔に押し込まれ微粒子充填がなされる。この方法は骨組みとなる基材に不要な打撃を与えないし

いる。

請求項2記載の発明の断熱材は、上に加えて、微粒子の少なくとも一部が、表面に凝集防止処理が施された超微粒子となっている。

請求項3記載の発明の製法は、上記断熱材を得るにあたり、可撓性を有し連続小孔のある基材を減圧雰囲気内に保持するとともに同基材周辺に微粒子を配しておいて、減圧状態を急激に解放することにより前記微粒子を連続小孔に充填するようにしている。

〔作 用〕

請求項1～2記載の断熱材は、連続小孔内に微粒子が充填され、粒子間に極く小さな空隙がある状態である。そのため、空気による熱伝導の影響が薄れ、熱伝導度が静止空気の熱伝導度よりも小さく、十分な断熱作用を発揮する。

微粒子は基材の可撓性を損なわない範囲で充填されていて、断熱材自体に可撓性が備わっているため、平らなだけでなく様々な形状にフィットさせることができ、利用する上での自由度が大

きい。後処理も事実上必要でない。例えば、微粒子を溶媒中に分散させ溶媒とともに連続小孔に導入するような場合は、やっかいな後処理が必要になる。

〔実施例〕

以下、この発明にかかる断熱材およびその製法の一例を、図面を参照しながら詳しく説明する。

第1図および第3図に示す断熱材1、1'は、可撓性を有する基材2、2'の連続小孔4、4'内に微粒子5…が基材2、2'の可撓性を損なわないようにして充填されている。

基材2は、第2図に示すように、いわゆるスポンジのような合成樹脂フォーム（例えば、軟質ポリウレタンフォーム）であり、全体にわたって骨格部分3内に多数の連続小孔4を有する。基材2'は、第4図にみるように、例えば、グラスウール、セラミックウールのようなセラミック繊維、有機繊維や金属繊維、あるいは、これらの混合繊維からなる繊維基材であり、全体にわたって、骨格部分たる繊維3'内に多数の連続小孔4'を有

する。

連続小孔を有し可撓性を有する基材は、変形に対して容易に壊れることのないものであり、その高密度（微粒子充填前）が小さい。例えば、 $0.02 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ 程度である。例えば、ウレタン樹脂の真密度は 1.21 g/cm^3 である。厚みは、例えば、数 μm ～十数 μm 、あるいは、数 μm ～数十 μm 程度である。しかし、高密度や厚みは、これらに限定されず、上記値より大きくても、小さくてもよい。

上記基材の連続小孔は、表面に開口し、奥深くに続いている。連続小孔の空隙の大きさは、微粒子が充填できる大きさであればよいが、大きすぎると充填された微粒子が離脱しやすいので、 $10 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ 程度の空隙が好ましい。例えば、軟質ポリウレタンフォームの一例では、骨格で囲まれた一つ一つの小孔は $0.3 \sim 0.6 \text{ mm}$ 程度の空隙を有し、これら小孔が 0.1 mm 程度の連通孔で互いにつながって基材奥に続いている。

微粒子の充填量は、特に限定されるものではないが、例えば、充填後の高密度が充填前の高密度の $1.5 \sim 4$ 倍位となる程度の充填量とされる。

微粒子としては、コロイダルゾルの乾燥物、エアロゲル、ポリケイ酸等の微粒子がある。微粒子は表面に凝集防止処理をしておいてもよい。微粒子のうち、粒径（凝集防止処理したものは処理後の粒径）が $1 \sim 20 \text{ nm}$ （より好ましくは $3 \sim 8 \text{ nm}$ ）の「超微粒子A」は特に好ましい。超微粒子Aを用いる場合、凝集防止処理されていることが好ましい。

また、超微粒子A以外に、輻射防止効果のある微粒子（以下、「微粒子B」という）を用いてもよい。この微粒子Bは、1次粒径が超微粒子Aのそれと比べて大きく、 $5 \text{ nm} \sim 10000 \text{ nm}$ の範囲がよく、また、熱放射率が大きく、特に、波長 $3 \mu\text{m}$ 以上の赤外領域での熱放射率が 0.8 以上のものが好ましい。

超微粒子Aと微粒子Bを併用してもよい。その際、超微粒子Aとして、一部または全部が表面に凝集防止処理を施した粒子が好ましい。両粒子A

、Bが併用されていると、比較的高価な超微粒子Aの量が少なく、超微粒子Aが空隙を支配するようになるため、好ましい。

微粒子Bの具体的なものとしては、パーライトやシラスバルーンの微粉砕物、スス、コーゼライト、粘土等の無機層状化合物、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、 SiC 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CrO_2 、 Fe_2O_3 、 CuS 、 CuO 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CoO 、 Li_2O 、 CaO 等の微粒子粉末が挙げられる。

凝集防止処理としては、粒子表面のシラノール基のOHに結合して水素結合の生起を妨げるようにするもの、粒子同士に反発性をもたせて、直接的に粒子の凝集を防止するもの等がよく、具体的処理剤としては、有機シラン化合物、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルト

リクロロシラン、エチルトリクロロシラン等のクロロシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルトリメチルアミン等のシラザン化合物があるが、これらに限定されるものではない。

続いて、請求項3記載の断熱材の製法に関して説明する。

第5図にみるように、耐圧容器10内に微粒子未充填の基材2（2'）と微粒子5を図に示す如くに入れた材料容器11を配設する。ついで、バルブ7を開いて静かに排気し減圧雰囲気にする。その後、例えば、バルブ9を開いて急激に減圧状態を解放（開圧）する。そうすると、急激な空気の導入に伴い微粒子が押されて、基材2（2'）の連続小孔内に入り充填がなされ、断熱材が完成する。減圧-解放を数回繰り返して充填量を増すこともできる。

充填した粉末が飛び出さないように、充填後、シート材で表面をカバーするようにしてもよい。ただ、カバー材は多孔質紙や通気性のあるフィルムが好ましい。気密封止されると可撓性が悪くな

るからである。

充填量が少なくても、加圧するか、被断熱物に取着した際に他の板材等を当てて締めつける等の処置をして、圧密し、微粒子間の空隙を狭く（好ましくは1～60nm）するようにすれば、十分に使える。

続いて、具体的な実施例と比較例を説明する。なお、製造は、第3図に示す製法により行った。

－実施例1－

基材として、グラスウール（24kg/m³）を、超微粒子として、超微粒子シリカ（日本アエロジル製 アエロジル380 平均粒径7nm）を、体積比で1：5になるようにして材料容器11に入れた。超微粒子シリカが基材全体を包むようにした。耐圧容器10内を1mmHgにまで減圧した後、急速に解放する操作を5回繰り返して、粒子の充填を行い断熱材を得た。

－実施例2－

微粒子として、超微粒子シリカ（日本アエロジル製 アエロジル380 平均粒径7nm）と、

微粒子として、表面をシラン化合物で処理した超微粒子シリカ（徳山曹達製 特注品 平均粒径7nm）を用いた他は、実施例1と同様にして断熱材を得た。

－実施例7－

微粒子として、表面をシラン化合物で処理した超微粒子シリカ（徳山曹達製 特注品 平均粒径7nm）を用い、基材として、実施例3で用いた軟質ポリウレタンフォームを用いるようにした他は、実施例1と同様にして断熱材を得た。

－実施例8－

減圧－解放の操作を1回とした他は、実施例1と同様にして断熱材を得た。

実施例1～8の断熱材の熱伝導率、嵩密度を測定した。嵩密度は、充填前（嵩密度1）、充填後（嵩密度2）の両方を示すとともに、熱伝導率測定の際の100g/cm²の圧力を負荷したときの嵩密度（嵩密度3）も示した。嵩密度は、重量／容積とした。重量は電子天秤で、容積はノギスで測定した。熱伝導率の測定は、英弘精機製の熱伝

導率測定装置を用い、ASTM C-518に準拠した方法で行った。結果を、第1表に示す。なお、比較例1、2として、微粒子を充填しない基材のみも測定も同時に行った。結果を、第1表に示す。

－実施例3－

基材として、軟質ポリウレタンフォームを用いるようにした他は、実施例1と同様にして断熱材を得た。

－実施例4－

超微粒子として、表面をシラン化合物で処理した超微粒子シリカ（徳山曹達製 特注品 平均粒径8nm）を用いた他は、実施例1と同様にして断熱材を得た。

－実施例5－

微粒子として、表面をシラン化合物で処理した超微粒子シリカ（徳山曹達製 特注品 平均粒径8nm）と、TiO₂、ルチル粉末（古河工業製 FR-41）を重量比で3：1になるように混合したものを用いた他は実施例1と同様にして断熱材を得た。

－実施例6－

第 1 表

| | 基材 | 微粒子 | 充填操作回数 | 高密度 1 | 高密度 2 | 高密度 3 | 熱伝導率 |
|-------|----------|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 実施例 1 | グラスウール | 超微粒子 | 5 | 0.024 | 0.038 | 0.20 | 0.018 |
| 実施例 2 | グラスウール | 超微粒子 + 微粒子 | 5 | 0.024 | 0.042 | 0.22 | 0.019 |
| 実施例 3 | ウレタンフォーム | 超微粒子 | 5 | 0.020 | 0.043 | 0.18 | 0.021 |
| 実施例 4 | グラスウール | 超微粒子※ | 5 | 0.024 | 0.043 | 0.22 | 0.016 |
| 実施例 5 | グラスウール | 超微粒子※ + 微粒子 | 5 | 0.024 | 0.052 | 0.25 | 0.017 |
| 実施例 6 | グラスウール | 超微粒子※ | 5 | 0.024 | 0.048 | 0.24 | 0.015 |
| 実施例 7 | ウレタンフォーム | 超微粒子※ | 5 | 0.020 | 0.053 | 0.20 | 0.019 |
| 実施例 8 | グラスウール | 超微粒子※ | 1 | 0.024 | 0.042 | 0.21 | 0.019 |
| 比較例 1 | グラスウール | - | - | 0.024 | - | 0.21 | 0.026 |
| 比較例 2 | ウレタンフォーム | - | - | 0.020 | - | 0.12 | 0.029 |

注) 超微粒子※は凝集防止処理有 高密度の単位 (g/cm³) 熱伝導率の単位 (kcal/mhr℃)

第1表にみるように、実施例1～8の断熱材は、比較例1、2に比べて熱伝導率が低く、いずれも、静止空気熱伝導率に比べて低い値であり、優れた断熱性を有することが分かる。これらの断熱材は可撓性も十分にあることも確認した。

〔発明の効果〕

請求項1～2記載の断熱材は、連続小孔内に微粒子が基材の可撓性を損なわないようにして充填されているため、優れた断熱作用を発揮するとともに、可撓性をも有するため、平らなかただけでなく様々な形状にフィットさせることができ、利用する上での自由度が大きい。

請求項2記載の断熱材は、これに加えて、一部が粒径が1～20nmの粒径の極く小さい超微粒子であり、その微粒子が凝集防止処理が施されているため、その小さな一次粒径が十分に活かされ、空隙が確実に小さくなり、いっそう、優れた断熱性を発揮する。

請求項3記載の断熱材の製法は、上記の断熱材を容易に製造することができ、しかも、骨組みと

なる基材に不要な打撃を与えることなく、後処理も事実上必要でないため、実用性が高い。

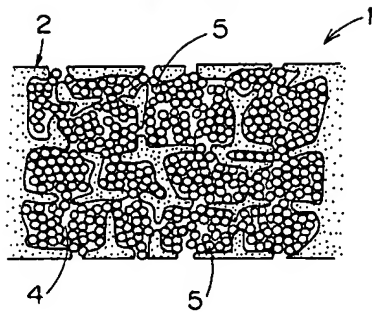
4. 図面の簡単な説明

第1図および第3図は、この発明の断熱材の一実施例をあらわす模式的断面図、第2図および第4図は、この断熱材の基材をあらわす模式的断面図、第5図は、この発明の断熱材の製法の一例により基材に微粒子を充填する時の様子を模式的にあらわす説明図である。

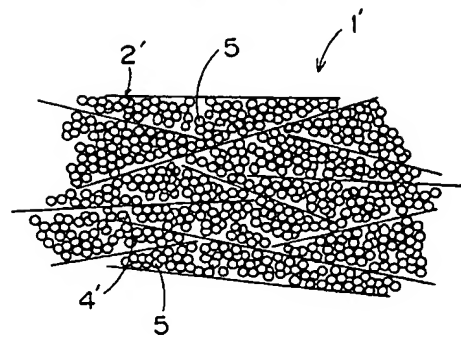
1、1'…断熱材 2、2'…基材 4、4'…連続小孔 5…微粒子

代理人 弁理士 松本武彦

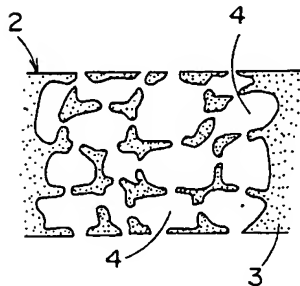
第1図



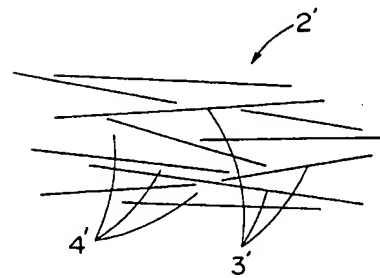
第3図



第2図



第4図



手続補正書 (自発)

昭和63年8月20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 63-177513
昭和63年7月26日提出の特許願(13)

2. 発明の名称
断熱材およびその製法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 大阪府門真市大字門真1048番地
名 称 (583) 松下電工株式会社
代 表 者 代表取締役 三 好 俊 夫

4. 代 理 人
住 所 〒545 大阪市阿倍野区阪南町1丁目2番6号
電 話 (06) 622-8218
氏 名 (7346) 弁理士 松 本 武 彦

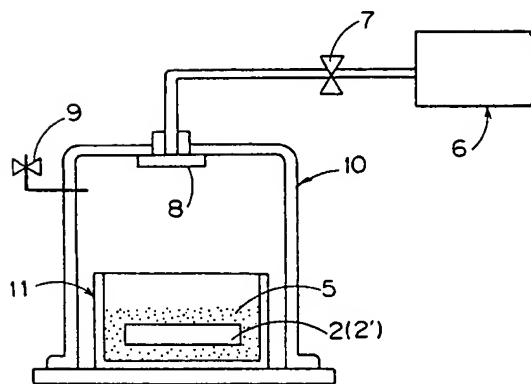
5. 補正により増加する項数
な し

6. 補正の対象
別紙のとおり

7. 補正の内容
別紙のとおり

特許
63.8.22
出願第二回
公開

第5図



6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

① 第8頁第18行～第9頁第3行に「その際、超微粒子A…好ましい。」とあるを削除する。

② 明細書第11頁第1行に「るからである。」とあるを、「るだけでなく、昇温により内部の空気が膨張して断熱材を損傷させる恐れがあるからである。」と訂正する。

③ 明細書第11頁第6行に「使える。」とあるを、「使える。なお、6は排気装置、8はフィルターである。」と訂正する。

TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 2-38385
(12) Unexamined Patent Gazette (A)

| | | |
|-----------------|------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl.s: | Identification Symbol: | JPO File No.: |
| C04B | 41/50 | 8218-4G |

(43) Disclosure Date: February 7, 1990

Request for Examination: Not filed

Number of Claims: 3 (7 pages total [in original])

(54) Title of the Invention: **Thermal insulating material and method of making same**

(21) Application No. 63-187513

(22) Filing Date: July 26, 1988

- (72) Inventor: KISHIMOTO Takashi
(72) Inventor: HIRAO Shozo
(72) Inventor: YOKOYAMA Masaru
(72) Inventor: TAKAHAMA Koichi
(72) Inventor: YOKOGAWA Hiroshi
(72) Inventor: MAKINO Atsushi
(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.
(74) Agent: MATSUMOTO Takehiko, Patent Attorney

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Thermal insulating material and method of making same

2. Claims

1. Thermal insulating material comprising pliable base material with open cells formed therein, said open cells being filled with fine particulate material such that pliability is unaffected.

2. Thermal insulating material according to claim 1 wherein at least some of said fine particulate material is ultrafine particulate material whose surfaces have undergone an anti-agglomeration treatment.

3. Method for making thermal insulating material comprising pliable base material with open cells formed therein, said open cells being filled with fine particulate material such that pliability is unaffected. said method [comprising the steps of] holding said base material in a vacuum while arranging fine particulate material around the perimeter of said base material; and suddenly releasing the vacuum to induce said fine particulate material to fill the open cells.

3. Detailed Description of the Invention

(Field of Industrial Utilization)

The present invention relates to a thermal insulating material and a method for its production.

(Prior Art)

Thermal conductivities of conventional thermal insulating materials range from 0.03 to 0.05 kcal/mhr°C, which is higher than the thermal conductivity of air (0.02 -0.024 kcal/mhr°C). While thermal insulating materials having thermal conductivity as low as 0.015 kcal/mhr°C, such as rigid expanded polyurethane, have been developed, [insulating performance] is dependent upon the low thermal conductivity (0.006 -0.01 kcal/mhr°C) of Freon gas trapped in the voids of the expanded polyurethane; with service for extended periods the Freon gas is gradually replaced with air, resulting in a deterioration in thermal insulating ability. In some cases, thermal conductivity can rise to about 0.021 -

0.024 kcal/mhr°C after about a year.

Other [thermal insulating materials] include porous calcium silicate placed under a vacuum of about 0.1 torr, and ground expanded perlite placed under a vacuum of about 0.1 torr; however, the need to keep these materials under a vacuum poses a disadvantage in terms of production costs and so on. The need to maintain a vacuum when the thermal insulating material is placed in service also places limitations as to configuration and application.

Another thermal insulating material, one that even at normal pressure affords lower thermal conductivity than air, is a monolithic material consisting of microporous silica aerogel (see Examined Patent Publication 51-40088, Unexamined Patent Application 57-173689, Unexamined Patent Application 58-45154, and Unexamined Patent Application 60-33479).

(Problems the Invention Is Intended to Solve)

However, the above thermal insulating materials are configured as blocks or panels, and since they lack pliability they cannot be installed in a non-planar arrangement such as a cylinder. This imposes limitations on potential utilization.

With the foregoing in view, it is an object of the present invention to provide a thermal insulating material having satisfactory thermal insulating properties, and that is also pliable; and a method for production thereof.

(Means for Solving the Problems)

To solve this problem, the thermal insulating material pertaining to the invention recited in claim 1 comprises a pliable base material with open cells formed therein, the open cells being filled with fine particulate material such that the pliability of the material is unaffected.

The thermal insulating material pertaining to the invention recited in claim 2 additionally features using ultrafine particulate material whose surfaces have undergone an anti-agglomeration treatment as at least some of the fine particulate material.

The production method pertaining to the invention recited in claim 3 features producing the thermal insulating material by a process involving holding the base material in a vacuum while arranging fine particulate material around the perimeter of the

base material; and suddenly releasing the vacuum to induce the fine particulate material to fill the open cells.

(Operation)

The thermal insulating materials of claims 1 and 2 contains open cells filled with fine particulate material such that tiny voids are present between the particles. The effect of air on thermal conductivity is therefore minimal, so that the thermal conductivity of the material is lower than that of still air, providing satisfactory thermal insulation.

As the fine particulate material fills the material in such a way that its pliability is unaffected, it is not limited to flat installations, and can be fit to various installation configurations, thus greatly expanding the degree of freedom in terms of utilization.

Where the size of the tiny voids between particles is kept to about 1 -60 nm, thermal conduction by air molecules in the spaces is controlled to the point that thermal insulating ability is further improved. In terms of creating void [size] within this range, the use of ultrafine particles having particle size of 1 -20 nm for at least a portion of the particulate material makes it a relatively simple matter to bring void [size] to within the specified range.

Used as-procured, ultrafine particles tend to agglomerate into secondary or larger higher particles, causing them to behave like larger particles despite the extremely small primary particle size, and as a consequence making it difficult to achieve small voids. It is also more difficult to fill [the base material] using larger particle sizes. However the ultrafine particles taught in claim 2 are subjected to anti-agglomeration treatment, and therefore do not form agglomerations, allowing the small primary particle size to be fully utilized in order to ensure small void size, and making it easier to fill [the base material].

According to the production method recited in claim 3, [the base material] is filled with the fine particulate material by forcing the fine particulate material into the open cells by means of suddenly releasing the vacuum in order to introduce air. This method does not subject the base material matrix to unnecessary shock, and for all practical purposes requires no post-processing. Where, for example, fine particulate material is dispersed in a solvent and introduced into open cells together with the solvent, tedious post-processing will be required [to eliminate the solvent].

(Examples)

The following description of exemplary thermal insulating materials herein and production thereof makes reference to the accompanying drawings.

The thermal insulating materials 1, 1' depicted respectively in Figs. 1 and 3 consist of pliable base material 2, 2' whose open cells 4, 4' are filled with fine particulate material 5 such that the pliability of base material 2, 2' is unaffected.

As shown in Fig. 2, base material 2 may consist of synthetic resin foam "sponge" (e.g. soft polyurethane foam) having a multitude of open cells 4 distributed throughout its matrix 3. As shown in Fig. 4, the base material 2' may be fibrous, being composed, for example, of ceramic fiber (e.g. glass wool, ceramic wool etc.), organic fiber, metal fiber, or a fiber blend of any of these, and having a multitude of open cells 4' distributed throughout the fibers 3' that make up the matrix.

The pliable, open cell base material does not readily rupture when deformed, and has low bulk density (prior to filling with particulate material), e.g. about 0.02 to 0.05 g/cm³. The true density of urethane resin, for example, is 1.21 g/cm³. Thickness of the material is several mm to several ten mm, or about several mm to several ten mm. However, thickness and bulk density are not limited to the above, and may be greater or smaller than the values given above.

The open cells in the base material are open at the surface and extend deep into the material. Open cell pore size is not critical provided it can accommodate the particulate material; however if too large the particulate material packed therein will tend to escape, so pore size on the order to 10 μ m to 2 mm is preferred. To take the example of soft polyurethane foam, individual cells surrounded by the matrix have pore size of about 0.3 -0.6 mm, and interconnect into the interior of the base material via connecting passages about 0.1 mm in size.

The amount of particulate material packed [into the base material] is not critical; the amount is, for example, such that bulk density after filling is 1.5 to 4 times bulk density before filling.

Particulate materials include dried colloidal sols, aerogels, polysilicic acid and the like. The particulate material may be subjected to an anti-agglomeration treatment. In

preferred practice, particulate material particle size (where subjected to anti-agglomeration treatment, particle size after treatment) is 1 -20 nm (more preferably 3 -8 nm), designated herein as "ultrafine particulate material A." When using ultrafine particulate material A the material will preferably be subjected to anti-agglomeration treatment.

Besides ultrafine particulate material A, fine particulate material having radiation inhibiting action (designated herein as "fine particulate material B") may be use as well. Fine particulate material B has larger primary particle size than ultrafine particulate material A, about 5 nm -10000 nm, and greater heat emissivity, preferably heat emissivity of 0.8 or greater in the infrared region above the 3 μ m wavelength.

Ultrafine particulate material A and fine particulate material B may be used together. In this case ultrafine particulate material A will preferably consist of particles some or all of whose surfaces have been subjected to anti-agglomeration treatment. It is preferable to use particulate materials A and B concomitantly, since less of ultrafine particulate material A (which is relatively expensive) can be used, with [inter-particle] void size being governed by ultrafine particulate material A.

Specific exemplary materials for fine particulate material B are pulverized perlite or Shirasu balloons [Tr. note: volcanic glass microspheres]; lamellar inorganic compounds such as soot, cordierite, clay etc.; and fine powdered diatomaceous earth. calcium silicate, carbon black, SiC, TiO₂, ZrO, CrO₂, Fe₃O₄, CuS, CuO, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃, CoO, Li₂O, CaO etc.

The anti-agglomeration treatment may consist of bonding the silanol group OH to particle surfaces to prevent hydrogen bonding, or making particles repel each other so as to directly prevent particle agglomeration; specific treatment agents include, but are not limited to, organosilane compounds, trimethylmethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, methyltrimethoxysilane and other such alkoxy silane compounds; dimethyldichlorosilane, trimethylchlorosilane, triphenylchlorosilane, methyltrichlorosilane, ethyltrichlorosilane and other chlorosilane compounds; hexamethyldisilazine, dimethyltrimethylamine and other silazine compounds etc.

The description now turns to the production method recited in claim 3.

Referring to Fig. 5, a material receptacle 11 in which have been placed the base material 2 (2') --which at this point has not yet been filled with particulate material-- and a particulate material 5 is arranged in a pressure-resistant chamber 10. Valve 7 is opened to gradually evacuate [the chamber], creating a vacuum environment. Next, for example, valve 9 is opened to suddenly release the vacuum (release pressure). The sudden entry of air forces the particulate material into the open cells of the base material 2 (2'), filling them, to complete production of the thermal insulating material. The amount can be increased by repeating the vacuum/release cycle.

To avoid spillage of the particulate material filling the surfaces [of the base material] may be covered with sheet material after the filling process. In preferred practice, the cover material will consist of porous paper or air permeable film. This is because hermetic sealing will adversely affect pliability.

Even where the amount [particulate material] filling [the base material] is relatively small, by compressing [the material], pressing it against the article to be insulated using a separate panel material or the like, or taking other measures to consolidate [the filling] and reduce the size of the inter-particle voids (preferably to 1 -60 nm), satisfactory [performance] can be achieved.

Specific Comparisons and Examples are now described. The production process depicted in Fig. 3 was employed in production.

Example 1

The base material was glass wool (24 kg/m²) and the ultrafine particulate material was ultrafine silica (AEROGEL 380 ex Aerogel Japan, mean particle size 7 nm). These materials, in a ratio by volume of 1 : 5, were placed in a material receptacle 11, so that the base material was completely enveloped by the ultrafine silica. The pressure-resistant chamber 10 was brought down to 1 mmHg, and then rapidly released, repeating this procedure [a total of] 5 times to give a thermal insulating material filled with the particulate material.

Example 2

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, except for using a 3: 1

(weight ratio) blend of ultrafine silica (AEROGEL 380 ex Aerogel Japan, mean particle size 7 nm) and rutile TiO₂ powder (FR-41 ex Furukawa Kogyo) as the particulate material.

Example 3

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, except for using soft polyurethane foam as the base material.

Example 4

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, except for ultrafine silica surface-treated with a silane compound (custom product from Tokuyama Soda, mean particle size 8 nm) as the particulate material.

Example 5

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, except for using a 3: 1 (weight ratio) blend of ultrafine silica surface-treated with a silane compound (custom product from Tokuyama Soda, mean particle size 8 nm) and rutile TiO₂ powder (FR-41 ex Furukawa Kogyo) as the particulate material.

Example 6

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, except for ultrafine silica surface-treated with a silane compound (custom product from Tokuyama Soda, mean particle size 7 nm) as the particulate material.

Example 7

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, except for ultrafine silica surface-treated with a silane compound (custom product from Tokuyama Soda, mean particle size 7 nm) as the particulate material, and using the same soft polyurethane foam as in Example 3 as the base material.

Example 8

Thermal insulating material was prepared as in Example 1, conducting the vacuum/release cycle only once.

The thermal insulating materials of Examples 1 to 8 were tested to determine thermal conductivity and bulk density. Bulk density is given both as prior to filling (bulk density 1) and after filling (bulk density 2); also given is bulk density under loading at pressure of 100 g/cm² during thermal conductivity testing (bulk density 3). Bulk density is weight/volume. Weight was measured with an electronic balance, volume with calipers. Thermal conductivity measurements were made using a thermal conductivity measuring device from Eko Instruments Trading Co. Ltd., in accordance with the method of ASTM C-518. Results are given in Table 1. For Comparisons 1 and 2, base material containing no particulate material was used. Results are given in Table 1.

Table 1

| | Base material | Particulate material | Filling cycles | Bulk density 1 | Bulk density 2 | Bulk density 3 | Conductivity |
|--------|---------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| Ex. 1 | glass wool | ultrafine | 5 | 0.024 | 0.038 | 0.20 | 0.018 |
| Ex. 2 | glass wool | ultrafine + fine | 5 | 0.024 | 0.042 | 0.22 | 0.019 |
| Ex. 3 | urethane foam | ultrafine | 5 | 0.020 | 0.043 | 0.18 | 0.021 |
| Ex. 4 | glass wool | ultrafine* | 5 | 0.024 | 0.043 | 0.22 | 0.016 |
| Ex. 5 | glass wool | ultrafine* + fine | 5 | 0.024 | 0.052 | 0.25 | 0.017 |
| Ex. 6 | glass wool | ultrafine* | 5 | 0.024 | 0.048 | 0.24 | 0.015 |
| Ex. 7 | urethane foam | ultrafine* | 5 | 0.020 | 0.053 | 0.20 | 0.019 |
| Ex. 8 | glass wool | ultrafine* | 1 | 0.024 | 0.042 | 0.21 | 0.019 |
| Cmp. 1 | glass wool | - | - | 0.024 | - | 0.21 | 0.026 |
| Cmp. 2 | urethane foam | - | - | 0.020 | - | 0.12 | 0.029 |

Note) Ultrafine particulates denoted "*" subjected to anti-agglomeration treatment

Unit for bulk density is g/cm₃

Unit for thermal conductivity is kcal/mhr°C

As will be apparent from Table 1, the thermal insulating materials of Examples 1 to 8 had lower thermal conductivity than those of Comparisons 1 and 2, and in each case lower thermal conductivity than still air, thus providing outstanding thermal insulation. The materials were also found to be sufficiently pliable.

(Effects of the Invention)

The thermal insulating materials recited in claims 1 and 2 comprise a pliable base material whose open cells are filled with fine particulate material such that pliability is unaffected, thereby affording excellent thermal insulation while retaining pliability of the material.

The thermal insulating material recited in claim 2 additionally uses ultrafine (1 - 20 nm) particulate material whose surfaces have undergone an anti-agglomeration treatment as at least a portion of the fine particulate material, allowing the small primary particle size to be fully utilized in order to ensure small void size, and making it easier to fill [the base material].

The production method pertaining to the invention recited in claim 3 affords simple manufacture of the thermal insulating material, does not subject the base material matrix to unnecessary shock, and for all practical purposes requires no post-processing.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 and Fig. 3 are sectional views depicting embodiments of the thermal insulating material of the invention; Fig. 2 and Fig. 4 are sectional views depicting base materials for the thermal insulating material of the invention; and Fig. 5 is an illustrative diagram showing the schema for filling the base material with particulate material in an exemplary production process for the thermal insulating material of the invention.

1, 1' --thermal insulating material; 2, 2' --base material, 4, 4' --open cells, 5 -- particulate material

Agent: MATSUMOTO Takehiko, Patent Attorney

Fig. 1

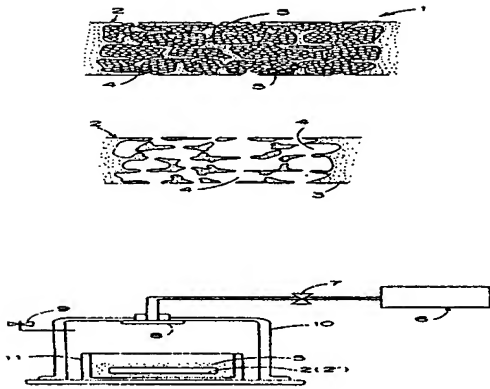


Fig. 3

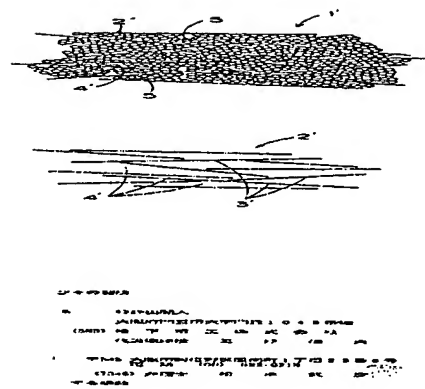


Fig. 2

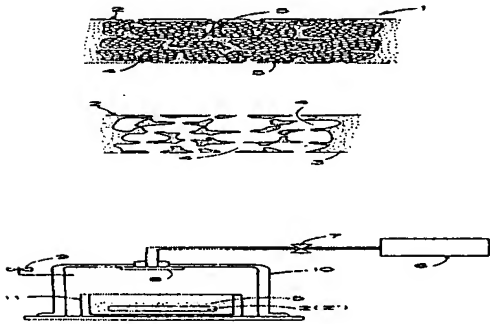


Fig. 4

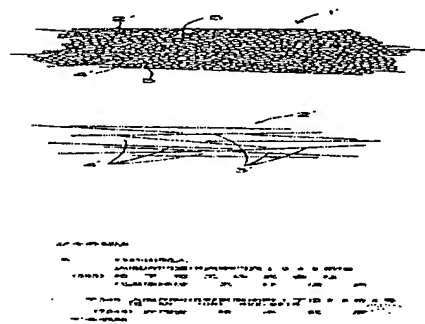


Fig. 5

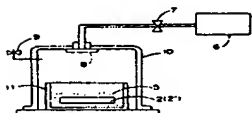
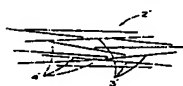
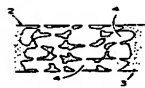
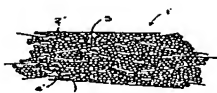
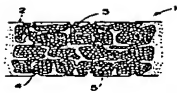


FIG. 1
FIG. 2
FIG. 3
FIG. 4
FIG. 5
FIG. 6
FIG. 7
FIG. 8
FIG. 9
FIG. 10
FIG. 11
FIG. 12
FIG. 13
FIG. 14
FIG. 15
FIG. 16
FIG. 17
FIG. 18
FIG. 19
FIG. 20
FIG. 21
FIG. 22
FIG. 23
FIG. 24
FIG. 25
FIG. 26
FIG. 27
FIG. 28
FIG. 29
FIG. 30
FIG. 31
FIG. 32
FIG. 33
FIG. 34
FIG. 35
FIG. 36
FIG. 37
FIG. 38
FIG. 39
FIG. 40
FIG. 41
FIG. 42
FIG. 43
FIG. 44
FIG. 45
FIG. 46
FIG. 47
FIG. 48
FIG. 49
FIG. 50
FIG. 51
FIG. 52
FIG. 53
FIG. 54
FIG. 55
FIG. 56
FIG. 57
FIG. 58
FIG. 59
FIG. 60
FIG. 61
FIG. 62
FIG. 63
FIG. 64
FIG. 65
FIG. 66
FIG. 67
FIG. 68
FIG. 69
FIG. 70
FIG. 71
FIG. 72
FIG. 73
FIG. 74
FIG. 75
FIG. 76
FIG. 77
FIG. 78
FIG. 79
FIG. 80
FIG. 81
FIG. 82
FIG. 83
FIG. 84
FIG. 85
FIG. 86
FIG. 87
FIG. 88
FIG. 89
FIG. 90
FIG. 91
FIG. 92
FIG. 93
FIG. 94
FIG. 95
FIG. 96
FIG. 97
FIG. 98
FIG. 99
FIG. 100

Procedural Amendment (voluntary)

August 20, 1988

To the Patent Office Commissioner

1. Designation of Case

Patent Application (13) filed July 26, 1988

2. Title of the Invention

Thermal insulating material and method of making same

3. Amendant

Relationship to case Applicant

4. Agent

MATSUMOTO Takehiko, Patent Attorney

5. Number of additional claims resulting from amendment

none

6. Object of amendment

as per addendum

7. Description of amendment

as per addendum

6. Object of amendment

Specification

7. Description of amendment

(1) On page 8, line 18 to page 9 line 3, strike "It is preferable ... ultrafine particulate material A."

(2) On page 11, line 1, " This is because hermetic sealing will adversely affect pliability."
"This is because hermetic sealing will not only adversely affect pliability, but the expansion of internal air due to the increase in temperature may damage the thermal insulating material."

(3) On page 11, line 6, "... satisfactory [performance] can be achieved." is amended to
"... satisfactory [performance] can be achieved. 6 denotes an evacuation device and 8 denotes a filter."